

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09256087
PUBLICATION DATE : 30-09-97

APPLICATION DATE : 18-03-96
APPLICATION NUMBER : 08060803

APPLICANT : MITSUBISHI MATERIALS CORP;

INVENTOR : WAKITA SABURO;

INT.CL. : C22C 19/05 C22C 30/00 F28F 21/08

TITLE : HEAT TRANSFER TUBE FOR WASTE HEAT BOILER UTILIZING WASTE INCINERATION EXHAUST GAS, EXCELLENT IN HIGH TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat transfer tube for a waste heat boiler utilizing waste incineration exhaust gas, excellent in high temp. corrosion resistance and particularly in high temp. intergranular corrosion resistance.

SOLUTION: This heat transfer tube composed of an Ni-Cr-base alloy which has a composition consisting of 38-50% Cr, 0.1-2% of Mo and/or W, 0.001-0.05% C, 0.001-0.1% Mg, 0.001-0.1% B, and the balance Ni with Si, P, and S, as inevitable impurities, limited to $\leq 0.1\%$, $\leq 0.03\%$, and $\leq 0.03\%$, respectively, and further containing, if necessary, the following (a) and/or (b): (a) one or ≥ 2 kinds among 0.001-0.1% of rare earth elements, 0.001-0.1% Y, 0.001-0.1% Zr, and 0.001-0.5% Hf; (b) either or both of 0.01-1.0% Mn and 0.001-0.1% Ca.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

特開平9-256087

(13) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 19/05 30/00			C 2 2 C 19/05 30/00	Z
F 2 8 F 21/08			F 2 8 F 21/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-60803	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月18日	(72) 発明者	吉武 俊一 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	木分 友義 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	脇田 三郎 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高温耐食性に優れたごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管

(57) 【要約】

【課題】 高温耐食性、特に高温耐粒界腐食性に優れたごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管を提供する。

【解決手段】 Cr: 38~50%、MoおよびWのうちの1種または2種: 0.1~2%、C: 0.001~0.05%、Mg: 0.001~0.1%、B: 0.001~0.1を含有し、さらに必要に応じて下記の

(a) および/または (b) を含有し、残りがNiと不不純物からなり、不不純物としてSi: 0.1%以下、P: 0.03%以下、S: 0.03%以下に制限した組成を有するNi-Cr基合金で構成した伝熱管。(a) 希土類元素: 0.001~0.1%、Y: 0.001~0.1%、Zr: 0.001~0.1%、Hf: 0.001~0.5%の内の1種または2種以上。(b) Mn: 0.01~1.0%、Ca: 0.001~0.1%の内の1種または2種。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、Cr：38～50%、MoおよびWのうちの1種または2種：0.1～2%、C：0.001～0.05%、Mg：0.001～0.1%、B：0.001～0.1を含有し、残りがNiと不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるSi、PおよびSをそれぞれSi：0.1%以下、P：0.03%以下、S：0.03%以下に制限した組成を有するNi-Cr基合金で構成したことを特徴とする高温耐食性に優れたごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管。

【請求項2】 重量%で、Cr：38～50%、MoおよびWのうちの1種または2種：0.1～2%、C：0.001～0.05%、Mg：0.001～0.1%、B：0.001～0.1を含有し、さらに、希土類元素：0.001～0.1%、Y：0.001～0.1%、Zr：0.001～0.1%、Hf：0.001～0.5%の内の1種または2種以上を含有し、残りがNiと不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるSi、PおよびSをそれぞれSi：0.1%以下、P：0.03%以下、S：0.03%以下に制限した組成を有するNi-Cr基合金で構成したことを特徴とする高温耐食性に優れたごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管。

【請求項3】 請求項1または2記載のNi-Cr基合金に、さらにMn：0.01～1.0%、Ca：0.001～0.1%の内の1種または2種を含有したNi-Cr基合金で構成したことを特徴とする高温耐食性に優れたごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、高温耐食性、特に高温耐粒界腐食性に優れたごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、ごみ焼却施設には排ガスのもつ高温潜熱を利用する目的で、廃熱ボイラが設置されている。また、前記廃熱ボイラの構造部材である伝熱管は、腐食性の強いHClやSO₂ガス、Na₂SO₄などの熔融硫酸塩、さらにNaClやKClなどの熔融塩化物などの腐食性生成物を含有する高温の排ガスにさらされ、かつ前記硫酸塩や塩化物などの一部が表面に堆積した状況下におかれることから、その製造には耐食性の優れた材料が用いられている。

【0003】耐食性の優れた材料の一つとして、重量%で（以下、%は重量%を示す）、Cr：38～50%、MoおよびWのうちの1種または2種：0.1～2%を含有し、さらに必要に応じて、希土類元素：0.001～0.1%、Y：0.001～0.1%、Zr：0.1～3%、Hf：0.1～3%の内の1種または2種以

上を含有し、不純物として含まれるCおよびNをそれぞれC：0.05%以下、N：0.04%以下に制限し、残りがNiおよびその他の不可避不純物からなる組成を有するNi-Cr基合金が知られている（特開平1-132732号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この従来の特開平1-132732号公報記載のNi-Cr基合金は、各種の酸に対しては優れた耐食性を示すが、ごみ焼却による腐食性の強いHClやSO₂ガス、Na₂SO₄などの熔融硫酸塩、さらにNaClやKClなどの熔融塩化物などの腐食性生成物を含有する高温の排ガスにさらされ、かつ前記硫酸塩や塩化物などの一部が表面に堆積する複雑な状況下においては、十分な高温耐食性を示さず、従って、この従来のNi-Cr基合金で構成したごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管は、高温耐食性が不足し、そのために使用寿命が短かった。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、上述のような観点から、より一段と優れた高温耐食性を有するNi-Cr基合金を開発し、この高温耐食性に優れたNi-Cr基合金を用いて一層使用寿命の長いごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管を開発すべく研究を行なった結果、(イ) 従来の特開平1-132732号公報記載のNi-Cr基合金に、Mg：0.001～0.1%およびB：0.001～0.1を共に含有せしめると、熱間加工性が優れると共に高温耐粒界腐食性が向上したNi-Cr基合金が得られ、このNi-Cr基合金で構成したごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管は、従来の特開平1-132732号公報記載のNi-Cr基合金で構成した伝熱管に比べて高温耐粒界腐食性が優れているところから、結果として排ガス雰囲気中での高温耐食性が一層向上し、伝熱管の寿命が一層伸びる、(ロ) 希土類元素：0.001～0.1%、Y：0.001～0.1%、Zr：0.001～0.1%、Hf：0.001～0.5%のうちの1種または2種以上を含有せしめると、熱間加工性が向上するので好ましい、(ハ) Mn：0.01～1.0%、Ca：0.001～0.1%の内の1種または2種を含有すると、Ni-Cr基合金の脱酸が行われるところから耐食性が一層向上する、などの研究結果が得られたのである。

【0006】この発明は、上記の研究結果にもとづいてなされたものであって、Cr：38～50%、MoおよびWのうちの1種または2種：0.1～2%、C：0.001～0.05%、Mg：0.001～0.1%、B：0.001～0.1を含有し、さらに、必要に応じて、(a) 希土類元素：0.001～0.1%、Y：0.001～0.1%、Zr：0.001～0.1%、Hf：0.001～0.5%の内の1種または2種以上、(b) Mn：0.01～1.0%、Ca：0.00

1～0.1%の内の1種または2種、以上、(a)および/または(b)を含有し、残りがNiと不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるSi、PおよびSをそれぞれSi:0.1%以下、P:0.03%以下、S:0.03%以下に制限した組成を有するNi-Cr基合金で構成した高温耐食性、特に高温粒界腐食性に優れたごみ焼却排ガス利用廃熱ボイラの伝熱管に特徴を有するものである。

【0007】この発明の伝熱管を構成するNi-Cr基合金の成分組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

(a) Cr

Cr成分には、MoおよびWと共存した状態で高温のごみ焼却排ガスに対する高温耐食性および高温耐酸化性を向上させると共に、高温強度を向上させる作用があるが、その含有量がCr:38%未満になると前記作用に所望の効果が得られず、一方、Cr含有量が50%を越えると脆化し、成形加工時に割れが生じやすくなることから、その含有量を38～50%、望ましくは43～47%に定めた。この組成範囲でCr基のα相の析出は少ないほど好ましく、Cr基のα相の析出は面積比で10%以下にすることにより最大の耐食性と加工性を得ることができる。

【0008】(b) MoおよびW

これら成分は、共に素地に固溶し、Crと共存した状態で耐食性を向上させる作用があるが、その含有量が0.1%未満では前記作用に所望の耐食性向上効果が得られず、一方その含有量が2%を越えると成形加工性が低下するようになることから、その含有量を0.1～2%、望ましくは0.5～1.5%に定めた。

【0009】(c) C

C成分は高温強度を向上させる作用があるが、その含有量が0.001%未満では所望の高温強度を確保することができず、一方、C成分の含有量が0.05%を越えると、粒界に存在する炭化物の量が増大するようになって、特に高温排ガス中に含有する溶融塩化物による粒界腐食の進行が促進されるようになることから、その含有量を0.001～0.05%に定めた。

【0010】(d) Mg

Mg成分には、高温耐粒界腐食性を向上させ、かつ熱間加工性も向上させる作用があるが、その含有量が0.001%未満では所望の効果が得られず、一方その含有量が0.1%を越えると粒界に金属化合物を生成し、熱間加工性および高温耐粒界腐食性が低下するようになることから、その含有量を0.001～0.1%、望ましくは0.001～0.05%に定めた。

【0011】(e) B

B成分には高温耐粒界腐食性を向上させる作用があるが、その含有量が0.001%未満では所望の効果が得られず、一方その含有量が0.1%を越える粒界に硼化

化合物を生成し、高温耐粒界腐食性を低下するようになることから、その含有量を0.001～0.1%、望ましくは0.001～0.01%と定めた。

【0012】(f) 希土類元素、Y、Zr、Hf

これらの成分には、熱間加工性を向上させる作用があるので必要に応じて含有させるが、その含有量が、いずれかの成分も0.001%未満では所望の熱間加工性向上効果が得られず、一方、希土類元素、YおよびZrにあっては0.1%、Hfにあっては0.5%を越えても熱間加工性をより一層の向上させる効果が得られないことから、その含有量を、希土類元素:0.001～0.1%、Y:0.001～0.1%、Zr:0.001～0.1%、Hf:0.001～0.5%と定めた。

【0013】(g) Mn、Ca

MnおよびCaには脱酸作用があり、MnおよびCa添加による脱酸によって、Ni-Cr基合金の耐食性を一層向上させるので必要に応じて添加するが、その含有量はMn成分で0.01%、Ca成分で0.001%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方、その含有量がMn成分で1.0%を越え、Ca成分で0.1%を超えると、それらの析出相が生成し、熱間加工性および耐食性が低下することから、その含有量はそれぞれMn:0.01～1.0%、Ca:0.001～0.1%に定めた。

【0014】(h) 不可避不純物

不可避不純物としてSi、P、S、TiおよびAlを含有する場合があるが、Si成分の含有量が0.1%を越えると靱性が低下するようになり、PおよびSがそれぞれP:0.03%およびS:0.03%を越えると、粒界に偏析するようになって熱間加工性を低下させかつ高温耐粒界腐食性も低下させ、TiおよびAlの含有量がそれぞれ0.4%を越えると熱間加工性が損なわれるようになる。したがって、Si、P、S、TiおよびAlはそれぞれSi:0.1%以下、P:0.03%以下、S:0.03%以下、Ti:0.4%以下、Al:0.4%以下にとどめなければならない。

【0015】

【発明の実施の形態】つぎに、この発明の伝熱管を実施例により具体的に説明する。通常の高周波溶解炉を用いて、表1～4に示される成分組成をもったNi-Cr基合金溶湯を調製し、インゴットに铸造し、このインゴットに1000～1250℃の範囲内の所定温度で熱間鍛造を施して直径:65mmの丸棒材とし、ついでこの丸棒材から直径:60mm×肉厚:5mmの寸法に削り出すことにより本発明伝熱管1～35および従来伝熱管1～5をそれぞれ製造した。

【0016】ついで、この結果得られた各種の伝熱管を廃熱ボイラに組み込み、この廃熱ボイラを処理能力:200ton/日のごみ焼却施設に設置し、前記伝熱管の表面温度:550℃、排ガス温度:670℃の条件で18

00時間の操作を行ない、操作終了後伝熱管を取り出し、表面に付着した灰分や生成スケールを除去した状態で周方向における肉厚を測定して最大減肉量を求めると共に、表面部の断面ミクロ組織を観察して最大粒界腐食*

*長さを測定し、これらの結果を表5に示した。

【0017】

【表1】

種別		成 分 組 成 (質量%)										Ni+ 不純物
		Cr	Mo	W	C	Mg	B	Si	P	S	そ の 他	
本 発 明 伝 熱 管	1	38.2	0.5	0.9	0.034	0.042	0.005	0.045	0.015	0.008	—	残
	2	44.9	1.0	0.2	0.026	0.039	0.005	0.036	0.010	0.011	—	残
	3	49.6	0.5	1.7	0.036	0.028	0.002	0.078	0.016	0.017	—	残
	4	45.2	0.3	0.8	0.002	0.027	0.009	0.059	0.007	0.021	—	残
	5	45.8	0.6	0.7	0.047	0.025	0.006	0.008	0.019	0.012	—	残
	6	44.8	0.7	0.2	0.027	0.002	0.006	0.015	0.018	0.019	—	残
	7	44.7	0.5	0.4	0.030	0.098	0.007	0.026	0.025	0.014	—	残
	8	44.8	1.0	0.2	0.025	0.026	0.002	0.032	0.009	0.016	—	残
	9	44.9	0.3	0.6	0.039	0.036	0.097	0.039	0.016	0.023	—	残
	10	45.2	0.2	—	0.028	0.029	0.004	0.043	0.020	0.018	—	残

【0018】

※ ※ 【表2】

種別		成 分 組 成 (質量%)										Ni+ 不純物
		Cr	Mo	W	C	Mg	B	Si	P	S	そ の 他	
本 発 明 伝 熱 管	11	44.8	1.8	—	0.027	0.032	0.006	0.018	0.015	0.019	—	残
	12	44.7	—	0.2	0.030	0.048	0.007	0.025	0.016	0.014	—	残
	13	44.8	—	1.9	0.025	0.026	0.002	0.009	0.002	0.016	—	残
	14	44.9	0.1	0.1	0.029	0.036	0.007	0.018	0.009	0.023	—	残
	15	45.2	1.2	0.7	0.028	0.029	0.004	0.020	0.003	0.018	—	残
	16	46.6	1.0	0.5	0.021	0.033	0.008	0.074	0.009	0.011	La: 0.045, Ce: 0.021	残
	17	45.8	0.6	1.0	0.019	0.029	0.005	0.015	0.011	0.024	Y: 0.071	残
	18	45.6	—	1.5	0.036	0.031	0.009	0.009	0.012	0.008	Zr: 0.068	残
	19	45.1	—	1.2	0.028	0.021	0.009	0.045	0.014	0.019	Hf: 0.15	残
	20	46.4	1.4	—	0.022	0.029	0.006	0.016	0.011	0.012	La: 0.078, Y: 0.023	残

【0019】

【表3】

種別		成分 組成 (重量%)										Ni+ 不純物
		Cr	Mo	W	C	Mg	B	Si	P	S	その他	
本発明	21	44.4	1.6	—	0.027	0.024	0.008	0.012	0.013	0.011	Ce:0.078, Hf:0.091	残
	22	45.1	0.9	0.7	0.023	0.031	0.004	0.009	0.020	0.012	La:0.066, Zr:0.047	残
	23	46.5	0.8	0.3	0.038	0.029	0.009	0.021	0.025	0.022	Y:0.041, Hf:0.11	残
	24	44.2	1.4	0.2	0.025	0.027	0.003	0.011	0.029	0.024	La:0.033, Y:0.0071, Hf:0.083	残
	25	45.2	0.6	1.2	0.029	0.030	0.009	0.012	0.029	0.015	Ce:0.012, Y:0.074, Zr:0.074	残
	26	44.8	1.2	—	0.034	0.045	0.006	0.012	0.022	0.011	La:0.0074, Hf:0.082, Zr:0.056	残
	27	45.8	1.4	—	0.028	0.032	0.002	0.039	0.018	0.021	Ce:0.0074, Hf:0.082, Zr:0.0056, Y:0.0047	残
	28	45.0	1.0	0.5	0.019	0.034	0.007	0.023	0.024	0.008	Mn:0.82	残
	29	45.6	0.8	0.8	0.021	0.025	0.008	0.021	0.016	0.012	Ca:0.081	残
	30	45.2	—	1.3	0.036	0.029	0.007	0.016	0.009	0.021	Mn:0.14, Ca:0.031	残

【0020】

* * 【表4】

種別		成分 組成 (重量%)										Ni+ 不純物
		Cr	Mo	W	C	Mg	B	Si	P	S	その他	
本発明	31	44.9	1.1	—	0.028	0.030	0.002	0.046	0.020	0.013	Mn:0.66, Y:0.062, Ca:0.072	残
	32	45.1	0.8	0.5	0.033	0.033	0.003	0.028	0.020	0.010	Mn:0.72, La:0.092, Y:0.034	残
	33	45.3	0.5	0.7	0.080	0.035	0.004	0.043	0.015	0.015	Ca:0.042, Hf:0.22, Y:0.054	残
	34	45.3	0.6	0.3	0.044	0.041	0.008	0.022	0.013	0.012	Mn:0.32, La:0.883, Hf:0.12, Ca:0.078, Y:0.028	残
	35	45.8	0.9	0.4	0.032	0.028	0.007	0.014	0.017	0.011	Mn:0.20, Y:0.013, Hf:0.888, Ca:0.016, Zr:0.025	残
従来技術	1	39.7	1.5	0.2	0.031	—	—	—	—	—	N:0.032	残
	2	45.3	0.6	0.5	0.028	—	—	—	—	—	N:0.025	残
	3	45.5	0.4	1.1	0.022	—	—	—	—	—	N:0.018	残
	4	46.2	—	1.7	0.013	—	—	—	—	—	N:0.027	残
	5	45.6	1.5	—	0.024	—	—	—	—	—	N:0.030	残

(*印:本発明範囲外)

【0021】

【表5】

種 別			最大減肉量 (mm)	最大粒界 腐食長さ (mm)	種 別			最大減肉量 (mm)	最大粒界 腐食長さ (mm)		
本 発 明 伝 熱 管	1	0.29	0.11	本 発 明 伝 熱 管	16	0.25	0.09	本 発 明 伝 熱 管	31	0.24	0.07
	2	0.25	0.08		17	0.25	0.08		32	0.25	0.08
	3	0.28	0.10		18	0.26	0.09		33	0.25	0.08
	4	0.26	0.10		19	0.26	0.09		34	0.23	0.07
	5	0.26	0.09		20	0.26	0.09		35	0.23	0.07
	6	0.26	0.09		21	0.26	0.09	従 来 伝 熱 管	1	0.38	0.15
	7	0.27	0.10		22	0.25	0.09		2	0.37	0.13
	8	0.26	0.09		23	0.25	0.08		3	0.37	0.15
	9	0.27	0.09		24	0.25	0.09		4	0.38	0.16
	10	0.28	0.10		25	0.25	0.09		5	0.35	0.13
	11	0.28	0.11		26	0.25	0.09				
	12	0.29	0.10		27	0.26	0.08				
	13	0.28	0.10		28	0.24	0.08				
	14	0.28	0.09		29	0.24	0.08				
	15	0.28	0.09		30	0.24	0.07				

【0022】

【発明の効果】表1～5に示される結果から、本発明伝熱管1～35は、従来伝熱管1～5に比べて高温のごみ焼却排ガス雰囲気から従来より長時間さらされても、最大減肉量が少なくかつ最大粒界腐食長さが格段に短いところから、優れた高温耐食性、特に優れた高温耐粒界腐食性を示すことが分かる。

【0023】上述のように、MgおよびBを微量を添加

したこの発明の伝熱管は、従来よりも一段と優れた高温耐食性を示すので、ごみ焼却による廃熱を有効に利用するための廃熱ボイラの伝熱管の一層の長寿命化が可能となり、ごみ焼却による廃熱を有効に利用するための廃熱ボイラの技術の向上に大いに貢献し得るものである。